

S1 1 PN="DE 2412217"
?

1/9/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001415820

WPI Acc No: 1975-65537W/197540

Sulphonated urethane-diols with antistatic action - by reacting
unsaturated alcohol, alkylene oxide, phosgene, hydroxylated amine and
bisulphite

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Number of Countries: 009 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 826629	A	19750915			197540	B
NL 7503021	A	19750916			197540	
DE 2412217	A	19751009			197542	
JP 50123197	A	19750927			197547	
DK 7501032	A	19751201			197601	
FR 2264010	A	19751114			197601	
GB 1483859	A	19770824			197734	
IT 1032281	B	19790530			197939	
US 4245110	A	19810113			198105	

Priority Applications (No Type Date): DE 2412217 A 19740314

Abstract (Basic): BE 826629 A

Sulphonated urethane-polyols with a polyoxyalkylene chain have the
formula (I): (where X is NH₄ or an alkali metal atom; R₁ is a 2-7C
aliphatic group, or an aromatic group which may be substd. by halogen,
an aliphatic group, a sulphonic acid group, or a nitro group; R₂ is H
or methyl; R₃ and R₄ are 2-10C aliphatic groups; n is 1-50, and y is 1
or 2). (I) are added to spinning solns. of polyacrylonitrile in
dimethylformamide in order to give the fibres antistatic properties.

Title Terms: SULPHONATED; URETHANE; ANTISTATIC; ACTION; REACT;
UNSATURATED;

ALCOHOL; ALKYLENE; OXIDE; PHOSGENE; HYDROXYLATED; AMINE
Derwent Class: A25; A60; E19; F01

International Patent Class (Additional): C07C-143/10; C08G-065/32;
C09K-003/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D02B; A08-S04; E10-A09B2; F01-D02; F03-C05

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 028 03& 034 039 05- 062 063 072 074 075 076 147 198 200 230 231
24- 240 249 250 27& 273 30& 31- 311 318 321 325 336 359 360 398 409

481 483 506 511 546 688 720 724

Chemical Fragment Codes (M3):

01 K0 H4 H5 M210 M220 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M281 M312 M313
M314

M315 M316 M332 M331 M334 M333 M321 M322 M323 M280 M342 M340 M343

M380 M393 G221 G100 G040 M531 K431 K432 K499 L460 L499 H482 H483

H484 H341 H541 H542 H543 H581 H582 H583 H584 H589 H602 H608 H609

H600 M620 M630 Q140 H402 H404 H405 M510 Q321 Q322 H8 M520 M530

M540

Q603 M710 M414 M416 M902

Ring Index Numbers: 70080

?

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 143-

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 143-

C 08 G 65-00

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 12 217 A1

11

Offenlegungsschrift 24 12 217

21

Aktenzeichen:

P 24 12 217.6

22

Anmeldetag:

14. 3. 74

43

Offenlegungstag:

9. 10. 75

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Polyalkylenoxidhaltige Urethanpolyole mit Sulfonsäuregruppe(n)

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Engelhard, Helmut, Dr.; Wolf, Gerhard Dieter, Dr.; 4047 Dormagen;
Bentz, Francis, Dr., 5000 Köln; Nischk, Günther, Dr., 4047 Dormagen

DT 24 12 217 A1

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk
Dn/Bre

13. MRZ. 1974

Polyalkylenoxidhaltige Urethanpolyole mit Sulfonsäuregruppe(n)

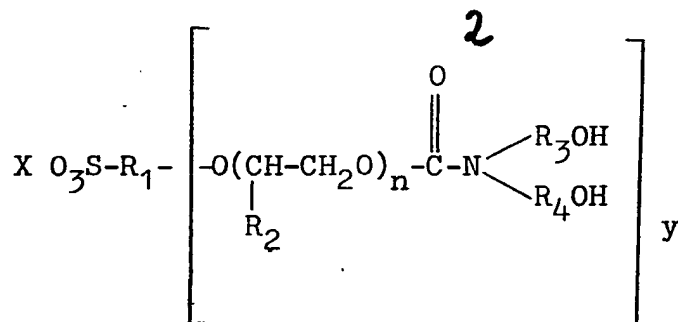
Die Erfindung betrifft Urethane, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens zwei freie OH-Gruppen enthalten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es wurde gefunden, daß Urethane, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens zwei freie OH-Gruppen enthalten, durch Alkoxylierung einer aromatischen oder aliphatischen Hydroxysulfonsäure, Umsetzung der freien Hydroxylgruppe mit Phosgen zu dem entsprechenden Chlorkohlensäureester und Reaktion der letzteren Verbindung mit einem sekundären Amin, das zwei freie Hydroxylgruppen enthält, erhalten werden. Nach Isolierung der alkoxylierten Verbindung werden die darauf folgenden Reaktionen in einem Eintopfverfahren durchgeführt. Man kann ferner von ungesättigten aliphatischen alkoxylierten Alkoholen ausgehen, welche man mit Phosgen, anschließend mit sekundären Aminen, die zwei freie OH-Gruppen tragen, umsetzt. Durch Anlagerung von Alkalibisulfiten an die Doppelbindungen erhält man die gewünschten Urethane mit Sulfonsäuregruppe(n) und mindestens zwei freie OH-Gruppen.

Gegenstand der Erfindung sind demnach polyalkylenoxidhaltige Urethane, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens zwei freie OH-Gruppen enthalten, der allgemeinen Formel:

Le A 15 587

509841/1022



in der

X	NH ₄ oder ein Alkalimetall,
R ₁	einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest aus einem Ring oder zwei kondensierten Ringen, der gegebenenfalls durch Halogen, aliphatische Reste mit 1 bis 5 C-Atomen, weitere Sulfonsäuregruppen oder Nitrogruppen substituiert sein kann,
R ₂	Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
R ₃ und R ₄	die gleich oder verschieden sein können, einen zweiwertigen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 10 C-Atomen,
n	eine Zahl von 1 bis 50 und
y	die Wertigkeit von R ₁

darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel

in der

R ₁	einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt und
X, R ₂ , R ₃ , R ₄ , n und y	die oben angegebene Bedeutung haben

durch Umsetzung eines ungesättigten aliphatischen Alkohols mit Alkylenoxiden, Phosgen und einem sekundären Amin, das zwei freie OH-Gruppen trägt und durch Anlagerung eines Bisulfits an die Doppelbindung des Alkoholrestes, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlagerung des Bisulfits nach der Umsetzung des ungesättigten aliphatischen Alkohols mit Alkylenoxyden, Phosgen und dem sekundären Amin erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist weiter ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel,

in der

R_1 einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt und

X , R_2 , R_3 , R_4 , n und y die oben genannte Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß eine aliphatische lineare oder verzweigte Hydroxysulfonsäure mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen mit Alkylenoxid, Phosgen und sekundärem Amin, das zwei OH-Gruppen trägt, umgesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist weiter ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel,

in der

R_1 einen aromatischen Rest aus einem Ring oder zwei kondensierten Ringen, der gegebenenfalls durch Halogen, aliphatische Reste mit 1 bis 5 C-Atomen, weitere Sulfonsäuregruppen oder Nitrogruppen substituiert sein kann, darstellt und

X , R_2 , R_3 , R_4 , n und y die oben angegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß eine aromatische Hydroxysulfonsäure mit Alkylenoxyd, Phosgen und sekundärem Amin, das zwei OH-Gruppen trägt, umgesetzt wird.

Geht man von einer aliphatischen oder aromatischen Hydroxysulfonsäure aus, so wird der Chlorkohlensäureester als Umsetzungsprodukt der alkoxylierten Verbindung mit Phosgen in einer Eintopfreaktion ohne Zwischenisolierung mit dem sekundären Amin zur Reaktion gebracht.

Als aliphatische Hydroxysulfonsäure verwendet man besonders bevorzugt 2-Hydroxy-äthansulfonsäure.

Als aromatische Hydroxysulfonsäure kann z.B. genommen werden:

Phenol-2-sulfonsäure, das Natriumsalz der Phenol-3-sulfonsäure, das Na-Salz der Phenol-4-sulfonsäure, 2,6-Dichlor-phenol-4-sulfonsaures Natrium, 2-Nitro-phenol-4-sulfonsaures Natrium, 6-Chlor-2-nitro-phenol-4-sulfonsaures Natrium, Phenol-2-disulfonsaures Kalium, 5-Nitro-4-hydroxy-toluol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-2-sulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-3-sulfonsaures Ammonium, 1-Naphthol-4-sulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-5-sulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-6-sulfonsäure, 1-Naphthol-7-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure, 1-Naphthol-2,4-disulfonsaures Kalium, 1-Naphthol-2,5-disulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium, 8-Chlor-1-naphthol-3,6-disulfonsaures Kalium, 1-Naphthol-3,7-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsaures Ammonium, 1-Naphthol-4,7-disulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-5,7-disulfonsaures Kalium, 1-Naphthol-2,4,8-trisulfonsaures Natrium, 1-Naphthol-3,6,8-trisulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-1-sulfonsaures Kalium, 2-Naphthol-4-sulfonsaures Natrium, 6-Nitro-2-naphthol-4-sulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-5-sulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-6-sulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-7-sulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-8-sulfonsaures Natrium, 6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-3,7-disulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-4,8-disulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-5,7-disulfonsaures Natrium, 2-Naphthol-6,8-disulfonsaures Kalium, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsaures Natrium, besonders bevorzugt aber 4-Hydroxybenzolsulfonsäure.

Verwendet man einen ungesättigten aliphatischen Alkohol, so wird die Sulfonsäuregruppe am Ende der Reaktionsfolge durch eine Anlagerungsreaktion eines Alkalibisulfits an die Doppelbindung eingeführt.

Ungesättigte aliphatische Alkohole, die im Rahmen dieser Erfindung Verwendung finden können, sind z.B. 2-Buten-1,4-diol, Hexen-3-diol-2,5, 2-Methylenpropandiol-1,3, vorzugsweise Allylalkohol. Wie in der Literatur beschrieben, läßt sich 2-Methylen-propandiol-1,3 aus Isobutylen, Sauerstoff und Essigsäure und anschließende Verseifung des primär entstehenden Acetats leicht gewinnen.

Als sekundäre Amine mit zwei OH-Gruppen sind z.B. folgende Verbindungen besonders geeignet :

Diäthanolamin, Diisopropanolamin, 3-Pentylaminopropandiol-1,2, 1-(2-Hydroxy-äthylamino)-propanal-2, 3,3-Dihydroxydipropylamin.

Zur Alkoxylierung verwendet man Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd. Wird einer der oben genannten ungesättigten aliphatischen Alkohole mit Alkylenoxyden umgesetzt, so arbeitet man nach an sich bekannten Verfahren, vorzugsweise in der Schmelze in Gegenwart von Natrium oder Natriummethanolat als Katalysator in einer Menge von 0,5 bis 1,5 %, bezogen auf den zu alkoxylierenden Alkohol, bei Temperaturen von 70 bis 150°C. Geht man von einer aromatischen Hydroxysulfonsäure aus, wie z.B. 4-Hydroxybenzolsulfonsäure oder deren Natriumsalz, so wird die Umsetzung mit Alkylenoxyden, wie im britischen Patent 868 150 beschrieben, in Wasser durchgeführt. Nach Neutralisierung wird das Wasser abdestilliert; die anorganischen Salze werden mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels, wie Aceton, abgetrennt. Nach Eindampfen des organischen Lösungsmittels wird das alkoxylierte Produkt erhalten.

Selbstverständlich lassen sich nach der beschriebenen Methode auch sehr hohe Alkoxylierungsgrade erreichen. Im Rahmen dieser Erfindung haben sich jedoch Alkoxylierungsgrade von 1 - 50, vorzugsweise 1 - 30, als vorteilhaft erwiesen. Die weitere Umsetzung mit Phosgen und einem sekundären Amin wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel und Wasser durchgeführt. Als organische Lösungsmittel sind besonders geeignet:

1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 2-Chlortoluol, 3-Chlortoluol, 4-Chlortoluol, 2,6-Dichlortoluol, o-Xylol, Benzol, vorzugsweise Toluol. Aliphatische Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, können ebenfalls verwendet werden.

Es ist vorteilhaft in Gegenwart von einem HCl-Akzeptor zu arbeiten, wie z.B. Pyridin, Triäthylamin, vorzugsweise Alkalihydroxyde, wie NaOH, KOH, und Alkalicarbonat, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Man kann selbstverständlich auch mit einem Überschuß des sekundärenamins arbeiten. In diesem Fall fungiert das Amin nicht nur als Umsetzungsmittel, sondern auch als HCl-Akzeptor. Man verwendet vorzugsweise 30 bis 40-%ige wäßrige Lösungen von Alkalihydroxyden oder -carbonaten.

Die Urethane mit zwei freien OH-Gruppen werden z.B. nach folgendem Verfahren hergestellt: Aus einem der oben angegebenen alkoxylierten Alkohole oder Phenole wird nach an sich bekannten Methoden in einem der oben genannten organischen Lösungsmittel der Chlorkohlensäureester hergestellt. Bei einer Temperatur zwischen $+5$ und -15°C , vorzugsweise bei 0 bis -10°C werden etwa $2/3$ der zur Umsetzung benötigten Menge an Phosgen in z.B. Toluol eingeleitet. Dann wird unter gleichzeitigem Einleiten der restlichen Menge an Phosgen der Alkohol bzw. Phenol hinzugegeben. Man läßt bei tiefer Temperatur, vorzugsweise bei 0°C 1 bis 3 Stunden unter Stickstoff nachrühren, dann wird ein indifferentes Gas, vorzugsweise Stickstoff, durchgeblasen.

Die Lösung des Chlorkohlensäureesters wird gleichzeitig mit dem sekundären Amin in eine wäßrige Lösung von z.B. NaOH bei vorzugsweise 0°C eingetropft.

Die organische und die wäßrige Phase werden eingeengt. Die anorganischen Salze werden durch Absaugen abgetrennt und das Urethandiol wird als Öl gewonnen.

Geht man von einem ungesättigten aliphatischen Alkohol aus, so hat es sich erwiesen, daß es besonders vorteilhaft ist, die Addition des Bisulfits an die Doppelbindung erst nach der Umsetzung des betreffenden Alkohols mit Alkylenoxyden, Phosgen und sekundärem Amin durchzuführen, obwohl natürlich auch eine Sulfonierung vor den genannten weiteren Reaktionsschritten möglich ist.

Als Bisulfite verwendet man die technischen Bisulfitlaugen oder man stellt sie sich jeweils frisch her durch Einleiten von SO₂ in die entsprechenden wäßrigen Ammonium- oder Alkalihydroxyd-lösungen.

Die Anlagerungsreaktion wird bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100°C durchgeführt. Es wird vorzugsweise bei Zimmertemperatur gearbeitet.

In eine etwa 40-%ige Bisulfitlauge wird das Urethan eingetragen. Vorzugsweise wird das Urethan in Wasser eingetragen und man läßt die Bisulfitlauge eintropfen. Das Molverhältnis von Bisulfit zum Urethan beträgt 1:1 bis 5:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 2:1. Der pH-Wert wird auf 5 bis 8 eingestellt und die Reaktion wird unter starkem Rühren durch eine kräftige Luftdurchleitung eingeleitet. Als Katalysator für die Reaktion verwendet man Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff abgebende Substanzen, wie z.B. Wasserstoffsuperoxyd. Während der Reaktion soll der pH-Wert bei 3 bis 9, vorzugsweise zwischen 5 bis 8 liegen. Dies wird erreicht durch Zugabe von

8

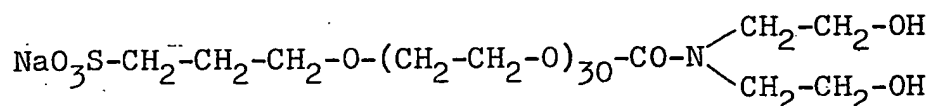
verdünnten Säuren oder weiteres Einleiten von Schwefeldioxyd. Die Reaktion ist beendet, wenn bei weiterem Zutropfen der verdünnten Säure oder weiterem Einleiten von Schwefeldioxyd der pH-Wert ins saure Milieu abwandert und nach Abstellung des Zulaufes nicht mehr in den alkalischen Bereich zurückgeht. Nach Abdestillieren des Wassers wird das gewünschte Produkt mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, Chloroform, Methylenchlorid, Aceton extrahiert. Das Sulfonat fällt in bis zu 95-%iger Ausbeute an.

Bei der Umsetzung von ungesättigten Diolen mit höherem Alkoxylierungsgrad empfiehlt es sich, das ungesättigte Diol vorzulegen und die Lösung des Bisulfits in Überschuß zuzutropfen, wobei aber sonst die oben beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten werden.

Die Abtrennung der Hauptmenge der anorganischen Salze erfolgt zweckmäßigerweise durch Einengen der Lösung auf ungefähr das halbe Volumen und Filtration der ausgefallenen Kristalle. Von den restlichen anorganischen Salzen können die gewünschten Reaktionsprodukte durch Extraktion mit den oben angegebenen organischen Lösungsmitteln oder auch z.B. durch Aceton-Wasser-Gemischen bzw. Alkohol-Wasser-Gemischen abgetrennt werden.

Durch Umsetzung der erhaltenen Urethandiole mit langkettigen aliphatischen Isocyanaten, d.h. durch Einführung eines hydrophoben Restes, erhält man Verbindungen, die als 5-%ige Zusätze zu einer Polyacrylnitril-Spinnlösung in Dimethylformamid, den aus dieser Lösung gewonnenen Fäden eine hervorragende anti-statische Wirkung verleihen.

In einem Dreihalskolben werden unter Rühren 1613 Gew.-Teile des folgenden Urethandiols



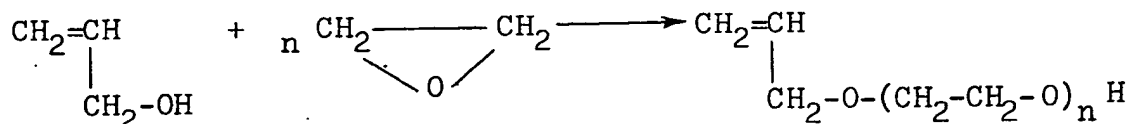
mit 592 Gew.-Teilen Stearylisocyanat bei 100°C versetzt. Es wird 7 bis 8 Stunden bei 120 - 180°C nachgerührt. Man nimmt die Schmelze mit 7300 Vol.-Teilen Dimethylformamid auf.

Mit dieser Lösung stellt man eine Dimethylformamid-Spinn-Lösung her, die 29 Gew.-% einer Mischung von 95 Gew.-Teilen eines Polyacrylnitrils (K-Wert: 81) und 5 Gew.-% des Polyäthylenoxid-triurethans besteht. Die Lösung wird trocken versponnen, Titer der Faser 3,3 dtex.

Die antielektrostatische Wirksamkeit des Zusatzes wird durch Messung des Oberflächenwiderstandes der Faser bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit bestimmt.

Probe nach 10 Wäschen: $5 \cdot 10^{10} \Omega$.

Beispiele zur Äthoxylierung von Allylalkohol

Beispiel 1

350 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 4 Gew.-Teilen Natrium-methanolat versetzt. Es werden bei 80 - 100°C 1300 Gew.-Teile Äthylenoxyd eingeleitet. Auf Grund der Bestimmung der OH-Zahl wird das Molgewicht, d.h. der Äthoxylierungsgrad bestimmt.

OH %: 5,79

Molekulargewicht: 294

n = 5,36

Beispiel 2

58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 - 100°C werden 490 Gew.-Teile Äthylenoxyd eingeleitet.

OH %: 3,2

Molekulargewicht: 533

n = 10,8

Beispiel 3

58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 - 100°C leitet man 850 Gew.-Teile Äthylenoxyd ein.

OH %: 1,93

Molekulargewicht: 884

n = 18,8

11

Beispiel 4

58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 - 100°C leitet man 1760 Gew.-Teile Äthylenoxyd ein.

OH % : 1,01

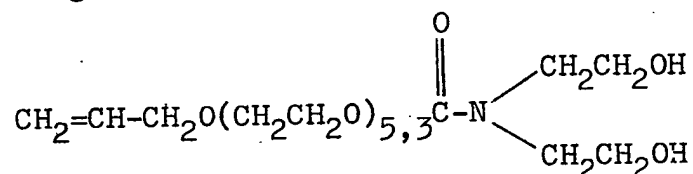
Molekulargewicht: 1680

n = 37

Umsetzung des äthoxylierten Allylalkohols mit Phosgen und einem sekundären Amin.

Beispiel 5

Darstellung von



In 500 Gew.-Teile Toluol werden bei 0 bis -10°C 150 Gew.-Teile Phosgen eingeleitet. Unter gleichzeitigem Einleiten von weiteren 80 Gew.-Teilen Phosgen läßt man bei dieser Temperatur 500 Gew.-Teile des äthoxylierten Allylalkohols (Äthoxylierungsgrad: 5,3) eintropfen. Es wird 2 Stunden bei 0°C nachgerührt. Nach weiterem 3-4 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird durch die Lösung Stickstoff durchgeblasen.

Le A 15 587

- 11 -

509841/1022

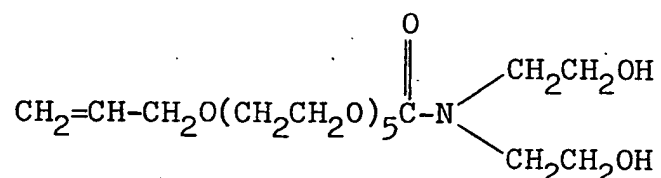
12

Bei 0°C läßt man die Lösung des Chlorkohlensäureesters und 190 Gew.-Teile Diäthanolamin in eine wäßrige NatronlaugeLösung, die aus 80 Gew.-Teilen Natriumhydroxyd und 800 Vol.-Teilen Wasser besteht, gleichzeitig eintropfen. Es wird 3 bis 5 Stunden bei Zimmertemperatur unter Stickstoff nachgerührt. Beide Phasen werden im Vakuum zur Hälfte eingengt, dann wird von den anorganischen Salzen abgesaugt, anschließend wird weiter bei 10 bis 11 mmHg die restliche Menge an Lösungsmitteln abdestilliert. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 85 % der Theorie.

Beispiel 6

Darstellung von



58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 bis 100°C werden 230 Gew.-Teile Äthylenoxyd eingeleitet.

OH %: 6,1

Molekulargewicht: 278

n = 5

In 350 Gew.-Teile Toluol werden 50 Gew.-Teile Phosgen bei 0°C eingeleitet. Die restliche Menge an Phosgen (55 Gew.-Teile) wird unter gleichzeitigem Zutropfen des 5-fach äthoxylierten Allylalkohols eingeleitet. Es wird 3 bis 4 Stunden bei 0°C nachgerührt. Dann wird 5 bis 7 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt und Stickstoff wird durch die Lösung durchgeblasen.

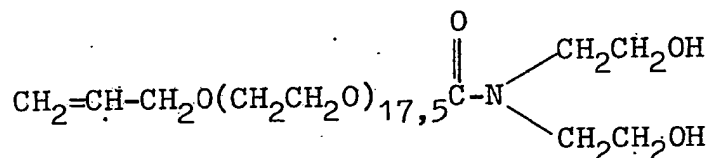
13

Die so hergestellte Lösung des Chlorkohlensäureesters wird gleichzeitig mit 75 Gew.-Teilen Diäthanolamin bei 0°C in eine wäßrige Lösung aus 32 Gew.-Teilen NaOH in 300 Vol.-Teilen Wasser eingetropft. Die Eintropfdauer beträgt 2 bis 3 Stunden, die Temperatur 0°C. Es wird 5 bis 6 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Das ausgefallene anorganische Salz wird abgesaugt, beide Phasen werden getrennt bei 10 bis 11 mm Hg eingeengt. Nach nochmaligem Absaugen des anorganischen Salzes wird zu Ende destilliert, wobei als Rückstand eine gelbliche ölige Flüssigkeit zurückbleibt.

Ausbeute: 83 % der Theorie.

Beispiel 7

Darstellung von



58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit einem Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 bis 100°C werden 790 Gew.-Teile Äthylenoxyd eingeleitet.

OH %: 2,02

Molekulargewicht: 831

n = 17,5

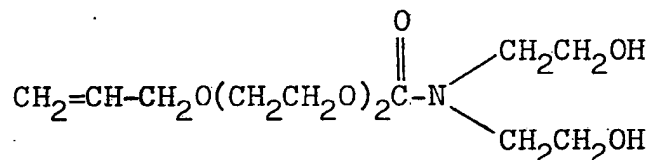
Es werden 40 Gew.-Teile Phosgen bei 0°C in 500 Gew.-Teile Toluol eingeleitet. Unter gleichzeitigem Einleiten von weiteren 45 Gew.-Teilen Phosgen läßt man 416 Gew.-Teile äthoxylierten Allylalkohol mit einem Äthoxylierungsgrad von 17,5 eintropfen. Die Eintropfdauer beträgt 1 Stunde. Es wird etwa 5 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt, anschließend wird 2 bis 3 Stunden Stickstoff durch die Lösung durchgeblasen.

14

Die oben dargestellte Lösung des Chlorkohlensäureesters wird gleichzeitig mit 259 Gew.-Teilen Diäthanolamin in einer Lösung, die aus 24 Gew.-Teilen NaOH in 300 Vol.-Teilen Wasser besteht, eingetropft. Die Reaktionstemperatur beträgt 0°C. Nach 3-stündigem Nachrühren bei 0°C wird die Reaktion innerhalb von 5 bis 6 Stunden bei Zimmertemperatur zu Ende geführt. Die Phasen werden getrennt und im Wasserstrahlpumpen-Vakuumeingeengt. Nach Abtrennen des Kochsalzes wird die wäßrige Phase über Natriumsulfat getrocknet, es wird abgesaugt und das Filtrat wird zur Trockne eingeengt. Die Toluolphase wird auch bei 10 bis 11 mmHg eingeengt. Die gewünschte Verbindung wird aus beiden Phasen in einer Ausbeute von 75 % als ölige gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 8

Darstellung von



58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 bis 100°C läßt man 110 Gew.-Teile Äthylenoxyd einleiten.

OH %: 11,6

Molekulargewicht: 146,2

n = 2.

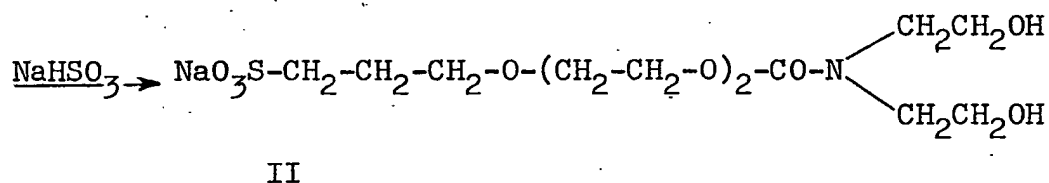
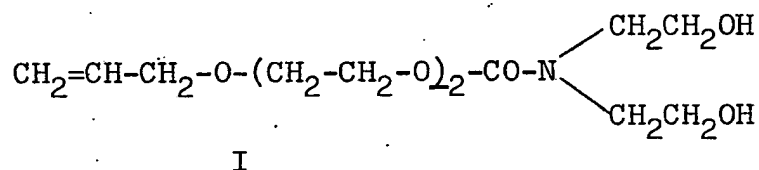
Wie in den Beispielen 5 - 7 angegeben, werden in eine Lösung aus 230 Gew.-Teilen Phosgen in 500 Gew.-Teilen Toluol, 435 Gew.-Teile 2-fach äthoxylierter Allylalkohol und 150 Gew.-Teile Phosgen zugleich zugegeben. Reaktionstemperatur 0°C. Reaktionsdauer 3 Stunden. Nachrühren bei Raumtemperatur während 10 Stunden, anschließend wird Stickstoff durchgeblasen.

Die Lösung des Chlorkohlensäureesters wird bei 0°C gleichzeitig mit 320 Gew.-Teilen Diäthanolamin in eine Lösung von 130 Gew.-Teilen NaOH in 800 Vol.-Teilen Wasser eingetropft. Die Eintropfdauer beträgt 2 Stunden. Es wird 3 1/2 Stunden bei etwa 0°C nachgerührt, anschließend werden die Phasen getrennt und jede Phase wird im Vakuum bei 10 bis 11 mm Hg eingeengt. Nach dem Einengen der Toluolphase wird abgesaugt, das Filtrat über Natriumsulfat getrocknet und es wird wieder abgesaugt. Die wäßrige Phase wird nach der gleichen Methode aufgearbeitet. Aus beiden Phasen hinterbleibt eine schwach viskose hellgelbe Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 75 % der Theorie.

Anlagerung von Alkalibisulfit!

Beispiel 9

Herstellung der Verbindung mit der Formel II



277 Gew.-Teile der Verbindung der Formel I wurden in 500 Gew.-Teilen Wasser gelöst und mit 312 Gew.-Teilen 40-%iger Bisulfitlösung, die mit verdünnter Natronlauge auf pH 7,1 eingestellt wurde, versetzt. Durch Einblasen von Luft durch eine Glasfritte wurde die gewünschte Reaktion gestartet, was sich durch Erhöhen der Temperatur auf 35 - 38°C und ein Ansteigen des pH-Wertes anzeigte.

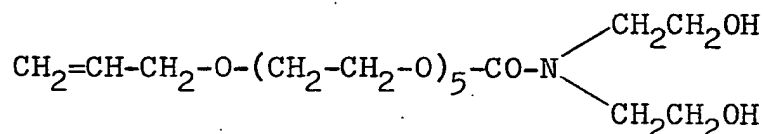
16

Durch gleichzeitiges Zutropfen von verdünnter H_2SO_4 wurde der pH-Wert auf 7 - 7,1 gehalten. Das Ende der Reaktion war erreicht, als der pH-Wert konstant blieb. Die wäßrige neutrale Lösung wurde zur Trockne eingengt und das Sulfonat mit Methanol extrahiert.

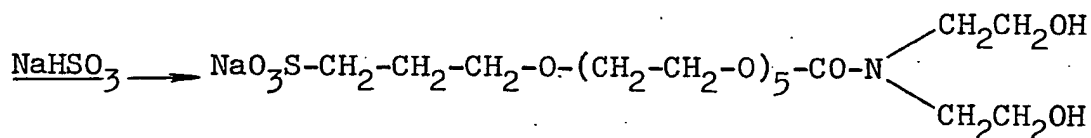
Ausbeute: 287 Gew.-Teile (72,7 % der Theorie)

Beispiel 10

Herstellung der Verbindung mit der Formel IV



III



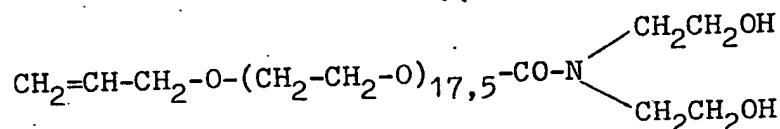
IV

Analog Beispiel 9 wurden 61,4 Gew.-Teile der Verbindung mit der Formel III und 46,8 Gew.-Teile 40-%ige Bisulfitlösung in 100 Gew.-Teilen Wasser durch Einblasen von Luft bei konstantem pH-Wert von 7,0 - 7,1 zur Reaktion gebracht. Nach der Sulfonierung konnte die gewünschte Verbindung durch Einengen der wäßrigen Lösung zur Trocken und Extraktion mit Methanol isoliert werden. Ausbeute: 65 Gew.-Teile (84,3 % der Theorie).

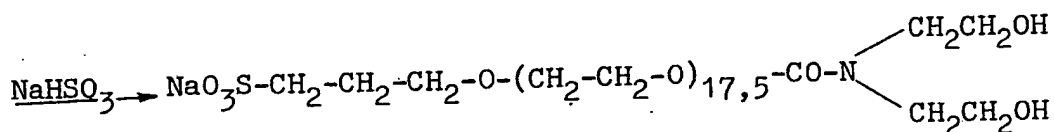
Beispiel 11

Herstellung der Verbindung mit der Formel VI

17



V



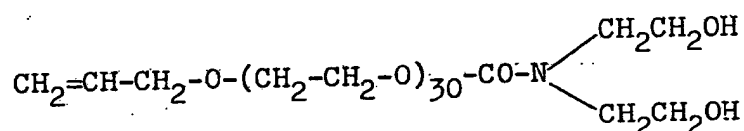
VI

Ebenso wie in Beispiel 10 wurden 230,2 Gew.-Teile der Verbindung mit der Formel V in 500 Gew.-Teilen Wasser gelöst. Dann wurden in Anwesenheit von fein verteilter Luft im Reaktionsmedium 75 Gew.-Teile 40-%ige Bisulfitlösung zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert durch Zutropfen von verdünnter H_2SO_4 ständig auf 7,0 - 7,1 gehalten. Nach dem Einengen der wäßrigen Lösung zur Trockne wurde die gewünschte Verbindung mit Methanol extrahiert.

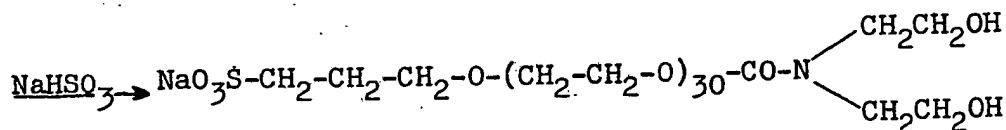
Ausbeute: 220 Gew.-Teile (86,3 % der Theorie).

Beispiel 12

Herstellung der Verbindung mit der Formel VIII



VII



VIII

Le A 15 587

- 17 -

509841/1022

58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. Bei 80 bis 100°C läßt man 1400 Gew.-Teile Äthylenoxyd einleiten.

OH %: 1,23

Molekulargewicht: 1381

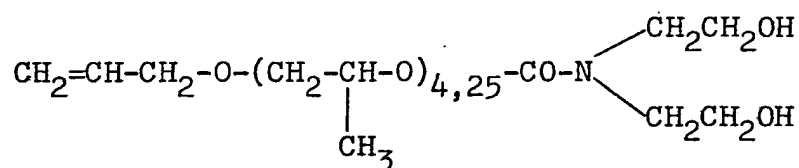
n = 30

Analog den Beispielen 9 - 11 wurden 150,9 Gew.-Teile der Verbindung mit der Formel VII in 500 Gew.-Teilen Wasser und 31,2 Gew.-Teile 40 %ige Bisulfitlösung in Anwesenheit fein verteilter Luft bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 7,0 - 7,1 zur Reaktion gebracht. Nach der Sulfonierung wurde das gewünschte Sulfonat durch Extraktion mit Methanol isoliert.

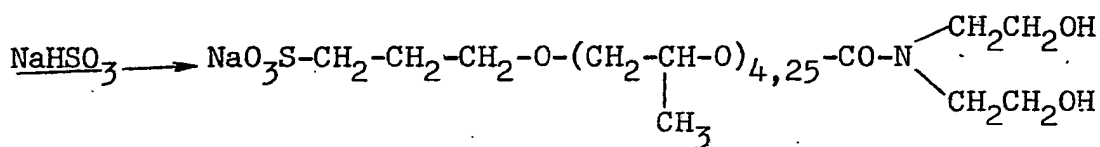
Ausbeute 140 Gew.-Teile (87 % der Theorie).

Beispiel 13

Herstellung der Verbindung mit der Formel X



IX



X

58 Gew.-Teile Allylalkohol werden mit 1 Gew.-Teil Natrium-methanolat versetzt. In einem Autoklaven wird unter einem Druck von 3 atü bei 100 bis 120°C der Allylalkohol mit 270 Gew.-Teilen Propylenoxyd zur Reaktion gebracht.

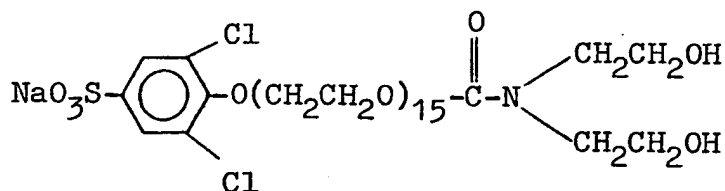
Le A 15 587

- 18 -

In 1500 Vol.-Teile Toluol werden 50 Gew.-Teile Phosgen bei 0°C eingeleitet. Unter Zugabe von 1078 Gew.-Teilen des äthoxylierten Natriumphenolsulfonats wird die restliche Menge an Phosgen (70 Gew.-Teile) eingeleitet. Es wird 3 bis 4 Stunden bei 0°C nachgerührt, zur Vervollständigung der Reaktion läßt man 5 bis 7 Stunden bei Zimmertemperatur nachrühren, anschließend wird Stickstoff durch die Lösung durchgeblasen. Die so hergestellte Lösung des Chlorkohlensäureesters wird gleichzeitig mit 110 Gew.-Teilen Diäthanolamin bei 0°C in eine wäßrige Lösung aus 40 Gew.-Teilen NaOH in 2000 Vol.-Teilen Wasser eingetropft. Die Temperatur beträgt 0°C. Nach dem Eintropfen wird 7 bis 8 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und bei 10 bis 11 mm Hg eingeeengt. Durch Extraktion des Rückstandes mit Aceton wird das bei der Reaktion entstandene Kochsalz abgetrennt und die gewünschte Verbindung wird in einer Ausbeute von 73 % erhalten.

Beispiel 15

Darstellung von



Nach Auflösung und Rühren von 196 Gew.-Teilen Natrium-p-2,6-dichlor-phenolsulfonat und 40 Gew.-Teilen Natriumhydroxyd in 800 Vol.-Teilen Wasser läßt man bei Zimmertemperatur 700 Gew.-Teile Äthylenoxyd in diese Lösung einleiten. Mit Hilfe von festem CO₂ wird der pH-Wert auf 8 aufrechterhalten. Nach Abziehen des Wassers durch Vakuumdestillation wird der Rückstand mit Aceton aufgenommen und das Natriumcarbonat wird durch Filtration abgetrennt. Aceton wird unter vermindertem Druck abgezogen, schließlich wird der Rückstand mit Hilfe von Toluol durch aceotrope Destillation getrocknet.

Die Bestimmung der OH-Zahl ergibt folgende Werte:

OH %: 1,99

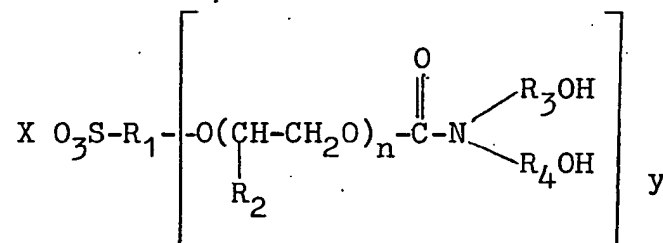
Molekulargewicht: 854

Äthoxylierungsgrad: 15

In 900 Gew.-Teile Toluol werden zunächst 50 Gew.-Teile Phosgen bei 0°C eingeleitet. Unter Zutropfen von 854 Gew.-Teilen des oben beschriebenen äthoxylierten 2,6-Dichlorphenolsulfonats werden gleichzeitig 70 Gew.-Teile Phosgen eingeleitet. Bei 0°C läßt man 5 bis 6 Stunden nachrühren. Nach 7-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird durch ^{die} Lösung Stickstoff durchgeblasen. Die Lösung des Chlorkohlensäureesters wird gleichzeitig mit 110 Gew.-Teilen Diäthanolamin bei 0°C in eine wäßrige Lösung aus 40 Gew.-Teilen NaOH in 1000 Gew.-Teilen Wasser eingetropft. Die Eintropfdauer beträgt 4 bis 5 Stunden, die Temperatur 0°C. Es wird 5 bis 6 Stunden bei Zimmertemperatur nachgerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und bei 10 bis 11 mm Hg eingeeengt. Der Rückstand wird mit Aceton behandelt. Die gewünschte Diolsulfonsäure wird von anorganischem Salz abgetrennt. Die Aceton-Lösung wird eingeeengt. Die Ausbeute an Diolsulfonsäure beträgt 75 %.

Patentansprüche

1. Polyalkylenoxidhaltige Urethanpolyole mit Sulfonsäuregruppe(n) der allgemeinen Formel



in der

- X NH_4 oder ein Alkalimetall,
 R_1 einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest aus einem Ring oder zwei kondensierten Ringen, der gegebenenfalls durch Halogen, aliphatische Reste mit 1 bis 5 C-Atomen, weitere Sulfonsäuregruppen oder Nitrogruppen substituiert sein kann,
 R_2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
 R_3 und R_4 die gleich oder verschieden sein können, einen zweiwertigen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 10 C-Atomen,
n eine Zahl von 1 bis 50 und
y die Wertigkeit von R_1

darstellen.

2. Polyalkylenoxidhaltige Urethanpolyole mit Sulfonsäuregruppe(n) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_3 und R_4 den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ darstellen.
3. Polyalkylenoxidhaltige Urethanpolyole mit Sulfonsäuregruppe(n) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_3 und R_4 den Rest $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ darstellen.

4. Verfahren zur Herstellung von polyalkylenoxidhaltigen Urethanpolyolen mit Sulfonsäuregruppe(n) der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel,

in der

R_1 einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt und

X , R_2 , R_3 , R_4 , n und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

durch Umsetzung eines ungesättigten aliphatischen Alkohols mit Alkylenoxiden, Phosgen und einem sekundären Amin, das zwei freie OH-Gruppen trägt und durch Anlagerung eines Bisulfits an die Doppelbindung des Alkoholrestes, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlagerung des Bisulfits nach der Umsetzung des ungesättigten aliphatischen Alkohols mit Alkylenoxiden, Phosgen und dem sekundären Amin erfolgt.

5. Verfahren zur Herstellung von polyalkylenoxidhaltigen Urethanpolyolen mit Sulfonsäuregruppe(n) der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel,

in der

R_1 einen aliphatischen linearen oder verzweigten Rest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen darstellt und

X , R_2 , R_3 , R_4 , n und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß eine aliphatische lineare oder verzweigte Hydroxysulfonsäure mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen mit Alkylenoxid, Phosgen und sekundärem Amin, das zwei OH-Gruppen trägt, umgesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von polyalkylenoxydhaltigen Urethanpolyolen mit Sulfonsäuregruppe(n) der im Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel,

in der

R_1 einen aromatischen Rest aus einem Ring oder zwei kondensierten Ringen, der gegebenenfalls durch Halogen, aliphatische Reste mit 1 bis 5 C-Atomen, weitere Sulfonsäuregruppen oder Nitrogruppen substituiert sein kann, darstellt und X , R_2 , R_3 , R_4 , n und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß eine aromatische Hydroxysulfonsäure mit Alkylenoxyd, Phosgen und sekundärem Amin, das zwei OH-Gruppen trägt, umgesetzt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 4, 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxyd Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd verwendet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäres Amin mit zwei OH-Gruppen Diäthanolamin verwendet wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 4 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäres Amin mit zwei OH-Gruppen Diisopropanolamin verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Hydroxysulfonsäure 4-Hydroxybenzolsulfonsäure verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Hydroxysulfonsäure 2-Hydroxyäthansulfonsäure verwendet wird.

-25-
-Leerseite-